

CONDUCTIVE ELASTOMER COMPOSITION

Patent Number: JP5155982
Publication date: 1993-06-22
Inventor(s): CHIBA HIDEKI; others: 03
Applicant(s):: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5155982
Application Number: JP19910055529 19910228
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G59/20 ; H01B1/20 ; H01R11/01
EC Classification:
Equivalents: JP3079605B2

Abstract

PURPOSE:To prepare the subject compsn. giving a conductive elastomer excellent in adhesion to a circuit board, durability, etc., by compounding a specific urethane epoxy polymer, a curing or cross-linking agent, and conductive particles each in a specified amt.

CONSTITUTION:100 pts.wt. urethane-epoxy polymer prepd. by reacting an isocyanate-terminated prepolymer, pred. by reacting a high-molecular diol compd. (e.g. a delta-valerolactone-based polyester diol) with a diisocyanate compd. (e.g. tolylene diisocyanate) with a compd. of the formula (wherein R₁ to R₃ are each H or 1-5C alkyl; and R₄ are each 1-10C methylene, alkylene, alkylidene, or arylene)is compounded with 0.1-10 pts.wt. curing or cross-linking agent (e.g. isophoronediamine), and 30-1,000 pts.wt. conductive particles (e.g. Ni particles).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-155982

(43)Date of publication of application : 22.06.1993

(51)Int.Cl.

C08G 59/20
H01B 1/20
H01R 11/01
// C08G 18/30

(21)Application number : 03-055529

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1991

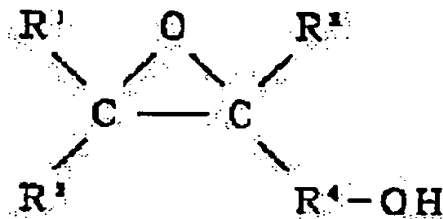
(72)Inventor : CHIBA HIDEKI
IGARASHI HISAO
YASUDA TADASHI
MATSUKI YASUO

(54) CONDUCTIVE ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject compsn. giving a conductive elastomer excellent in adhesion to a circuit board, durability, etc., by compounding a specific urethane epoxy polymer, a curing or cross-linking agent, and conductive particles each in a specified amt.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. urethane-epoxy polymer prepd. by reacting an isocyanate-terminated prepolymer, pred. by reacting a high-molecular diol compd. (e.g. a δ -valerolactone-based polyester diol) with a diisocyanate compd. (e.g. tolylene diisocyanate) with a compd. of the formula (wherein R1 to R3 are each H or 1-5C alkyl; and R4 are each 1-10C methylene, alkylene, alkylidene, or arylene) is compounded with 0.1-10 pts.wt. curing or cross-linking agent (e.g. isophoronediamine), and 30-1,000 pts.wt. conductive particles (e.g. Ni particles).



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-155982

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 59/20	N H S	8416-4 J		
H 0 1 B 1/20		Z 7244-5 G		
H 0 1 R 11/01		A 6901-5 E		
// C 0 8 G 18/30	N D Q	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-55529

(22)出願日 平成3年(1991)2月28日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 千葉 秀貴

茨城県日立市田尻町3丁目44番22号

(72)発明者 五十嵐 久夫

福島県福島市松川町石合町39番地

(72)発明者 安田 直史

石川県小松市旭町66

(72)発明者 松木 安生

大分県大分市大字志村2409番地3号

(74)代理人 弁理士 大井 正彦

(54)【発明の名称】 導電性エラストマー用組成物

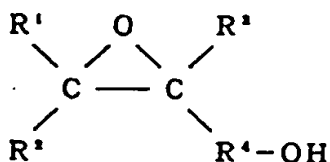
(57)【要約】

【目的】 回路基板などの適用対象に対して良好な接着性を有し、従ってリード電極などに対する位置合わせを高い精度で達成することができ、しかも耐久性が優れた導電特性を有する導電性エラストマーを形成することのできる導電性エラストマー用組成物を提供することにある。

【構成】 本発明の導電性エラストマー用組成物は、

(a) 高分子ジオール化合物をジイソシアネート化合物と反応させてなる、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーに、下記化1で表わされるエポキシ化合物を反応させて得られるウレタンエポキシ重合体 100重量部と、

【化1】



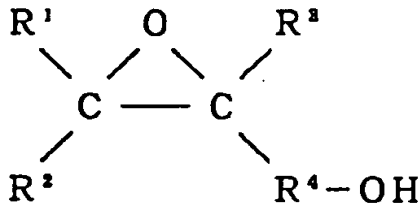
(化1中、R¹ ~ R³ は各々水素原子または炭素原子数

1~5の低級アルキル基を表わし、R⁴ は炭素原子数1~10のメチレン基、アルキレン基、アルキリデン基またはアリーレン基を表わす。) (b) 硬化剤または架橋剤 0.1~10重量部と、(c) 導電性粒子30~1000重量部とを含有してなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 高分子ジオール化合物をジイソシアネート化合物と反応させてなる、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーに、下記化1で表わされるエポキシ化合物を反応させて得られるウレタンエポキシ重合体 100重量部と、

【化1】



(化1中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は各々水素原子または炭素原子数1~5の低級アルキル基を表わし、 R^4 は炭素原子数1~10のメチレン基、アルキレン基、アルキリデン基またはアリーレン基を表わす。) (b) 硬化剤または架橋剤 0.1~10重量部と、(c) 導電性粒子30~1000重量部とを含有してなることを特徴とする導電性エラストマー用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性エラストマー用組成物に関し、詳しくは、耐久性を有する導電性エラストマーを形成するための導電性エラストマー用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、各種導電体がプリント回路基板、液晶表示素子用回路基板、さらには集積回路チップなどの接続用素子として使用されている。このような導電性エラストマーとしては、導電性粒子を高分子エラストマー中に分散させてなるものがあり、例えば特公昭56-48951号公報、特開昭51-93393号公報、特開昭53-147772号公報、特開昭54-146873号公報などにより種々のものが知られている。そして、導電性エラストマーを構成するエラストマーの材質としては、シリコーンゴム、ウレタンゴム、ポリブタジエンゴム、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、SBR、NBR、EPDM、EPM、ポリエステル系ゴム、クロロブレンエピクロロヒドリウムなどが知られている (特開昭58-152033号公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 然るに、上述のエラストマーの材質であっても固形状となったものに導電性粒子を良好に分散させることは困難であるため、実際には、液状のシリコーンゴムまたはウレタンゴムを使用し、これに導電性粒子を分散させ、その後に硬化させてエラストマーに変化させる方法が好適に利用されている。一方、導電性エラストマーを、例えば回路基板の接続用素子として適用する場合においては、当該導電性エラストマーを、接続対象である回路基板のリード電極の

位置に正確に合わせて保持固定することが必要である。

【0004】 しかしながら、シリコーンゴムよりなる導電性エラストマーは、当該シリコーンゴムとリード電極との接着性が小さいために回路基板に十分一体的に固定することができず、その結果、信頼性の高い電氣的接続を達成することができない、という問題がある。そして、このことは、回路基板の微細化に伴って大きな問題となっている。また、エラストマーの材質として、イソシアネート化合物とポリオール化合物との架橋反応により得られるウレタンゴムを用いる場合には、導電性エラストマーの製造過程において、イソシアネート化合物が空気中の水分と反応して発泡しやすいために作業性が低く、しかもエラストマーとして均一な特性のものを得ることが困難である。

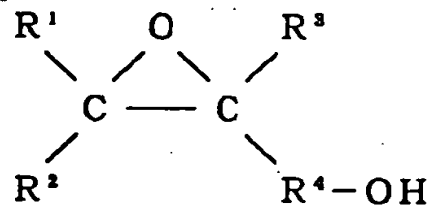
【0005】 本発明の目的は、回路基板などの適用対象に対して良好な接着性を有し、従ってリード電極などに対する位置合わせを高い精度で達成することができ、しかも耐久性が優れた導電特性を有する導電性エラストマーを形成することのできる導電性エラストマー用組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の導電性エラストマー用組成物は、(a) 高分子ジオール化合物をジイソシアネート化合物と反応させてなる、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーに、下記化2で表わされるエポキシ化合物を反応させて得られるウレタンエポキシ重合体 100重量部と、

【0007】

【化2】



【0008】 (化2中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は各々水素原子または炭素原子数1~5の低級アルキル基を表わし、 R^4 は炭素原子数1~10のメチレン基、アルキレン基、アルキリデン基またはアリーレン基を表わす。) (b) 硬化剤または架橋剤 0.1~10重量部と、(c) 導電性粒子30~1000重量部とを含有してなることを特徴とする。

【0009】 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明においては、高分子ジオール化合物をジイソシアネート化合物と反応させることにより、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得、このプレポリマーに、上記化2で表わされるエポキシ化合物 (以下「特定のエポキシ化合物」という) を反応させてウレタンエポキシ重合体 (以下「(a) 成分」とする) を得、この (a) 成分に対し、硬化剤または架橋剤 (以下「(b) 成分」とする) と、導電性粒子 (以下「(c) 成分」と

する)とを、それぞれ特定の割合で配合して、導電性エラストマー用ゴム組成物とする。

【0010】(a)成分

(a)成分は、末端に、好ましくは両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーと、特定のエポキシ化合物とを反応させて得られるウレタンエポキシ重合体である。そして、上記末端にイソシアネート基を有するプレポリマーは、特定の高分子ジオール化合物と、ジイソシアネート化合物とをウレタン化反応させて得られるものである。

【0011】ここに、高分子ジオール化合物としては、鎖状であることが好ましくモノマーユニットがエステル結合からなるポリエステルジオール、モノマーユニットがエーテル結合からなるポリエーテルジオール、ブタジエンユニットが直接結合された液状ポリブタジエンジオール、ジメチルシロキサンユニットからなるシリコーンジオール、ポリカプロラクタムジオール、ポリカーボネートジオールなどを挙げることができる。

【0012】ポリエステルジオールの具体例としては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの多価アルコールと、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバチン酸などの多塩基酸、若しくは γ -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、これらの誘導体などの開環重合能を有する環状エステル類との反応生成物を挙げることができる。ポリエーテルジオールの具体例としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを挙げることができる。

【0013】上記の高分子ジオール化合物としては、分子量が1000~10000のものが好ましい。分子量が1000未満のものを用いた場合には、得られる導電性エラストマー用組成物は、これを硬化処理しても引張強度が十分なエラストマーが得られないことがあり、一方、分子量が10000を超えるものは、当該高分子ジオール化合物の粘度が高いため作業性が低くなり、ウレタン化反応によりプレポリマーを製造する工程、プレポリマーを特定のエポキシ化合物と反応させる工程および得られる導電性エラストマー用組成物を硬化させる工程において、作業が困難となることがある。

【0014】上記高分子ジオール化合物は、ジイソシアネート化合物と反応してウレタン結合を形成するが、高分子ジオール化合物1モルに対して2モル以上の割合でジイソシアネート化合物をウレタン化反応させることにより、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得ることができる。ここに使用することのできるジイソ

シアネート化合物の具体例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)などを挙げることができる。これらのうち2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが好ましい。

【0015】上記ウレタン化反応は、高分子ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを混合した後、30~80℃の温度で1~10時間反応させることにより実行される。このウレタン化反応に際しては、必要に応じて高分子ジオール化合物とジイソシアネート化合物の合計量に対して、例えば0.01~0.1重量%の触媒を用いることができ、斯かる触媒の具体例としては、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジブチル錫ジラウリル酸、トリエチルアミンなどを挙げることができる。

【0016】上記ウレタン化反応に続いて、得られたプレポリマーに、上記化2で表わされる特定のエポキシ化合物を反応させることにより、本発明における(a)成分であるウレタンエポキシ重合体が得られる。このプレポリマーと特定のエポキシ化合物との反応は、上記プレポリマーに特定のエポキシ化合物を混合した後、30~80℃の温度で1~10時間反応させることによって行うことができる。

【0017】特定のエポキシ化合物に係る上記化2において、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子またはメチル基、エチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基などの炭素原子数1~5の低級アルキル基を表わし、また R^4 はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、エチリデン基、フェニレン基などの炭素原子数1~10のメチレン基、アルキレン基、アルキリデン基またはアリーレン基を表わす。

【0018】特定のエポキシ化合物の具体例としては、グリシドール、1-ブタノール-3,4-エポキシド、1-ペンタノール-4,5-エポキシド、1-ブタノール-2,3-エポキシド、1-ヘキサノール-2,3-エポキシド、1-ヘキサノール-3,4-エポキシド、4-ヒドロキシスチレンオキシド、3-メチル-1-ブタノール-2,3-エポキシド、3-ヒドロキシスチレンオキシドなどを挙げることができる。これらのうちグリシドール、1

ーブタノールー2,3-エポキシド、1-ヘキサノールー3,4-エポキシド、3-メチルー1-ブタノールー2,3-エポキシドなどが好ましい。特定のエポキシ化合物は、プレポリマー中のイソシアネート基1モルに対して0.5~1.5モルとなる範囲で、特に等モルとなる割合で使用することが好ましい。特定のエポキシ化合物の使用量が過少である場合には、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーが残存することとなり、その結果、得られる導電性エラストマー用組成物は水分との反応により発泡が生じやすいものとなる。一方、特定のエポキシ化合物の使用量が過多である場合には、未反応の特定のエポキシ化合物が残存することとなり、得られる導電性エラストマー用組成物は、硬化されたときにその表面が粘着性を帯びたものとなりやすい。

【0019】(b)成分

上記(a)成分のウレタンエポキシ重合体を硬化させてエラストマーとするための硬化剤または架橋剤として

(b)成分が用いられる。この(b)成分は、エポキシ基と反応して(a)成分を硬化させる化合物であれば特に制限されるものではなく、アミン系、アミド系、カルボン酸無水物系の化合物などを好適に用いることができる。(b)成分として好ましい化合物の具体例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロパンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ピペリジンなどを挙げることができる。

【0020】(b)成分の使用量は、(a)成分100重量部に対して0.1~10重量部であり、好ましくは0.5~5重量部である。(b)成分の使用量が0.1重量部未満の場合には、最終的に得られるエラストマーが十分な硬度を有するものとならず、また硬化されたエラストマー表面が粘着性を帯びたものとなる。一方、(b)成分の使用量が10重量部を超える場合には、得られる導電性エラストマー用組成物が硬化速度の大きいものとなり、ポットライフが短いため作業性が悪くなり、さらに形成されるエラストマーの硬度が高くなって十分な弾性を有する導電性エラストマーを得ることができない。

【0021】(c)成分

(c)成分の導電性粒子としては、例えばニッケル、鉄、コバルトなどの磁性を示す金属の粒子、これらの金属の合金の粒子、磁性を示す金属または合金の粒子の表面に金、銀、パラジウム、ロジウムなどのメッキを施したもの、非磁性金属粒子、ガラスビーズなどの無機質粒子またはポリマー粒子に、ニッケル、コバルトなどの導電性磁性体のメッキを施したものなどを挙げることができる。なお、カーボンブラックを使用することもできる。これらのうち、平行磁場を利用して配向させる製法との関係においては、ニッケル、鉄もしくはこれらの合金よりなる導電性磁性体粒子が好ましく、さらに金メッ

キが施された導電性磁性体粒子は、接触抵抗が小さいなど電気的特性の点で好ましい。

【0022】(c)成分とされる導電性粒子の粒径は3~200 μm であることが好ましく、特に好ましくは10~100 μm である。このような範囲の粒径を有する導電性粒子を用いることにより、最終的に得られる導電性エラストマーにおいて、導電部の加圧変形の容易性が確保されると共に、導電部において導電性粒子間に十分な電氣的接触が達成される。導電性粒子の使用量は、(a)成分100重量部に対して30~1000重量部とされ、好ましくは50~750重量部である。この使用量が30重量部未満の場合には、最終的に得られる導電性エラストマーは電気抵抗値が高いものとなり、一方、使用量が1000重量部を超える場合には、得られる導電性エラストマーが脆弱なものとなる。

【0023】本発明の導電性エラストマー用組成物は、上記(a)成分、(b)成分および(c)成分が必須の成分として含有されてなる混合物である。この導電性エラストマー用組成物は、適当な厚みを有する状態に塗布または展延され、この状態で硬化されるが、好ましくは、平行磁場が作用され、または平行磁場が作用されたままあるいは平行磁場が除去された後、例えば温度50~150 $^{\circ}\text{C}$ で10分~3時間の熱処理が施されることにより硬化処理され、その結果、弾性を示すエラストマー中に導電性粒子が分散された、あるいは配向された状態で分散された、シート状または層状の導電性エラストマーを形成する。

【0024】平行磁場を作用させる際には、磁力強度の異なる部分を有する磁極板を用いることによって、硬化後のエラストマーシート中における導電性粒子の分布に粗密を生じさせ、導電部と絶縁部が存在する異方導電性エラストマーシートを形成することもできる。ここで、導電部は厚さ方向に加圧されることにより抵抗値が減少して導電路が形成される加圧導電性を有するものであってもよい。

【0025】本発明の導電性エラストマー用組成物には、必要に応じて、モノエポキシド化合物、ジエポキシド化合物、トリエポキシド化合物などの反応性希釈剤または反応性可塑剤を含有させることができ、これにより、当該組成物の粘度を低下させることができ、また最終的に得られる硬化されたエラストマーの硬度を低下させることができる。このようなエポキシド化合物としては、直鎖状、分岐状または不飽和結合を有する脂肪族グリシジルエーテルおよびグリシジルエステル；フェノール類より誘導される芳香族グリシジルエーテル；トリメチロールプロパンおよびグリセリンなどの多価アルコール類のグリシジルエーテルおよびグリシジルエステルなどを挙げることができる。これらのうち、フルオロアルキル基を有するグリシジルエーテルおよびグリシジルエステルは、硬化されたエラストマーと導電性粒子との界

面に好適な滑り性を与えて導電性粒子の移動を円滑なものとするので、得られる導電性エラストマーに高い導電特性を実現することができる。

【0026】また、本発明の導電性エラストマー用組成物には、必要に応じて、通常のシリカ粉、コロイダルシリカ、エアロゲルシリカ、カオリン、マイカ、タルク、ウオラストナイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、白亜、炭酸カルシウム、酸化鉄アルミナ、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどの無機充填材を含有させることができる。このよう

な無機充填材を含有させることにより、当該導電性エラストマー用組成物の粘度を調整することができ、導電性粒子の分散安定性が向上すると共に、硬化後におけるエラストマーの強度が向上する。

【0027】無機充填材の使用量は特に限定されるもの

ではないが、あまり多量に使用すると、導電性磁性体粒子を用いた場合の磁場による配向を十分に達成できなくなると共に、圧縮永久歪が大きくなり、また電気特性が損なわれる場合があるので、適量であることが好ましい。本発明の導電性エラストマー用組成物の粘度は、温

度25℃において、50,000~1,000,000 c p の範囲内であることが好ましい。

【0028】

【作用】本発明の導電性エラストマー用組成物はペースト状であり、これを適当な膜状として、必要に応じて厚み方向に平行磁場を作用させながらまたはその後に硬化させることにより、シート状の導電性エラストマーを形成することができる。また、電気的な接続を目的とするデバイスの適宜の領域、例えば回路基板のリード電極領域などの表面に本発明の導電性エラストマー用組成物を塗布し、必要に応じて厚み方向に平行磁場を作用させながらまたはその後に硬化させることにより、当該領域に一体的に密着乃至接着された状態の導電性エラストマー層を形成することができる。

【0029】本発明の導電性エラストマー用組成物によれば、導電性エラストマーの製造過程において、空気中の水分によって発泡することがないために高い作業性が得られ、しかもエラストマーとして均一な特性のものを得ることができると共に、回路基板などの適用対象に対して良好な接着性を有し、従ってリード電極などに対する位置合わせを高い精度で達成することができ、優れた導電特性を有する導電性エラストマーを形成することができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を示す。
<(a) 成分の合成>以下の合成例1~7に従って、
(a) 成分とされるウレタンエポキシ重合体を合成した。

【0031】合成例1

温度計、攪拌装置、還流冷却器および滴下ロートを備えた容量1リットルのフラスコに「クラボールL-2010」

(δ -バレロラクトン系ポリエステルジオール、分子量2000:クラレ製) 202 gおよびトリレンジイソシアネート(2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物、以下同じ) 35.2 gを加え、室温下で攪拌しながらジブチル錫ジラウレート 0.1 gを滴下した。滴下終了後、系を60℃に加温しながら「エビオール」(グリシドール;日本油脂製) 15.0 gをゆっくり滴下し、さらに80℃で4時間反応させることにより、ウレタンエポキシ重合体を得た。このウレタンエポキシ重合体のエポキシ当量を塩酸-ジメチルフォルムアミド法で定量したところ、1300であった。

【0032】合成例2

合成例1と同様のフラスコに「JSR-HTPB (K-31)」(ポリブタジエンジオール、分子量2800:日本合成ゴム製) 174 gおよびトリレンジイソシアネート21.1 gを加え、室温下で攪拌しながらジブチル錫ジラウレート 0.1 gを滴下した。滴下終了後、系を60℃に加温しながら「エビオール」 9.0 gをゆっくり滴下しさらに80℃で4時間反応させることにより、ウレタンエポキシ重合体を得た。このウレタンエポキシ重合体のエポキシ当量を塩酸-ジメチルフォルムアミド法で定量したところ、1650であった。

【0033】合成例3

合成例1と同様のフラスコに「ニッポラン 982R」(ポリカーボネートジオール、分子量1990:日本ポリウレタン製) 173 gおよび1,5-ナフタレンジイソシアネート 36.4 gを加え、室温下で攪拌しながらジブチル錫ジラウレート 0.1 gを滴下した。滴下終了後、系を60℃に加温しながら1-ブタノール-2,3-エポキシド15.3 gをゆっくり滴下し、さらに80℃で4時間反応させることにより、ウレタンエポキシ重合体を得た。このウレタンエポキシ重合体のエポキシ当量を塩酸-ジメチルフォルムアミド法で定量したところ、1290であった。

【0034】合成例4

合成例1と同様のフラスコに「KF-6003」(ポリジメチルシロキサンジオール、分子量5090:信越シリコーン製) 300 gおよびトリレンジイソシアネート20.5 gを加え、室温下で攪拌しながらジブチル錫ジラウレート 0.2 gを滴下した。滴下終了後、系を60℃に加温しながら「エビオール」 8.7 gをゆっくり滴下しさらに80℃で4時間反応させることにより、ウレタンエポキシ重合体を得た。このウレタンエポキシ重合体のエポキシ当量を塩酸-ジメチルフォルムアミド法で定量したところ、2800であった。

【0035】合成例5

合成例1と同様のフラスコに「ニッポラン 982R」 103 g、「KF-6003」 103 gおよび4,4'-ジフェニルメタ

ンジイソシアネート36.2gを加え、室温下で攪拌しながらジブチル錫ジラウレート0.2gを滴下した。滴下終了後、系を60℃に加温しながら1-ヘキサノール-3,4-エポキシド16.5gをゆっくり滴下し、さらに80℃で4時間反応させることにより、ウレタンエポキシ重合体を得た。このウレタンエポキシ重合体のエポキシ当量を塩酸-ジメチルフォルムアミド法で定量したところ、2100であった。

【0036】合成例6

合成例1と同様のフラスコに「PTG-2000」(ポリテトラメチレングリコール、分子量2000:保土谷化学製) 208gおよびイソホロンジイソシアネート46.2gを加え、室温下で攪拌しながらジブチル錫ジラウレート0.1gを滴下した。滴下終了後、系を60℃に加温しながら3-メチル-1-ブタノール-2,3-エポキシド21.2gをゆっくり滴下し、さらに80℃で4時間反応させることにより、ウレタンエポキシ重合体を得た。このウレタンエポキシ重合体のエポキシ当量を塩酸-ジメチルフォルムアミド法で定量したところ、1310であった。

【0037】合成例7

合成例1と同様のフラスコに「EXCENOL-2020」



(ポリプロピレングリコール、分子量2000:旭硝子製)

200gおよびイソホロンジイソシアネート42.4gを加え、室温下で攪拌しながらジブチル錫ジラウレート0.1gを滴下した。滴下終了後、系を60℃に加温しながら3-メチル-1-ブタノール-2,3-エポキシド21.6gをゆっくり滴下し、さらに80℃で4時間反応させることにより、ウレタンエポキシ重合体を得た。このウレタンエポキシ重合体のエポキシ当量を塩酸-ジメチルフォルムアミド法で定量したところ、1320であった。

【0038】<(b)成分(硬化剤または架橋剤)>イソホロンジアミンまたはメンセンジアミン

【0039】<(c)成分(導電性粒子)>平均粒径40μmのニッケル粒子100部に対して2部の金を無電解メッキにより施したもの(この金の量は、ニッケル粒子が真球であるとする金と金の膜厚が1200Åとなる量である。)

【0040】<反応性希釈剤>下記化3で表わされる3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1,2-エポキシプロパン

20 【0041】

【化3】



【0042】実施例1~8

表1~表3に示す配合処方に従って、(a)成分、

(b)成分、(c)成分、反応性希釈剤および無機充填材の混合物を2本ロールにて20分間混練し、その後真空中で十分に脱泡を行い、いずれもペースト状の本発明の導電性エラストマー用組成物を得た

【0043】比較例1

市販の室温硬化型シリコンゴムよりなる導電体形成用エラストマー100部と、実施例で用いたものと同様の導電性粒子100部とを混合して比較用の組成物を得た。

【0044】〔組成物の評価〕

接着力

得られた試料組成物の各々を、深さ1.5mmの溝を有してなる平板状金型に入れ、ロールまたはスキージーでシート状に延ばし、この上に銅箔などの金属箔部分を有しないガラスエポキシ基板を覆せてそのまま150℃で1時間硬化させて、当該ガラス基板上に厚さ約1.5mmの導電性エラストマーシートを形成させた。このガラスエポキシ基板と接着しているゴム層を基板と共に帯鋸により幅1.5cm程度に切出し、JIS規格に従い、ピールテスター

を用いて剥離強度を測定した。結果を第1表に示す。

【0045】導電体装置の作製と導電性能の評価

各々の幅が0.15mmの銅よりなる合計240本のリード電極を0.25mmの電極ピッチで有する回路基板のリード電極領域に、上記試料組成物の各々を幅1.0mmで電極長手方向に対し直角方向に、層厚約0.3mmで印刷し、厚み方向に平行磁場を作用させながら150℃で1時間硬化させ、これにより、回路基板と一体化したシート状の導電性エラストマー層を形成して導電性エラストマー層を有する回路基板装置を製造した。

【0046】以上において得られた回路基板装置の各々に形成された導電性エラストマー層の部分に対し、一定の歪を与え、導電性エラストマー層の厚さ方向の電気抵抗値を測定したとき、繰り返し再現性のある安定な電気抵抗値の得られる最も小さい歪量、すなわち安定化歪量と、25%の歪量での導電性エラストマー層の厚さ方向の各リード電極を通しての電気抵抗値を繰り返し測定し、耐久性を評価した。結果を表1~表3に示す。

【0047】

【表1】

配 合 組 成			実施例 1	実施例 2	実施例 3
	(a) 成 分	合成処方	合成例 1	合成例 2	合成例 3
		主鎖の種類	ポリエステルジオール	ポリブタジエンジオール	ポリカーボネートジオール
		配合量 (部)	100	100	100
	(b) 成 分	種 類	イソホロンジアミン	メンセンジアミン	イソホロンジアミン
		配合量 (部)	7	6	6
	(c) 成分 配合量 (部)		107	116	106
	反応性希釈剤配合量 (部)		—	10	—
	無機充填材	種 類	—	—	—
		配合量 (部)	—	—	—
性 能	剝離強度 (kgf/cm)		1.5	1.7	1.6
	導 電 性 能	安定歪量 (%)	15	10	15
		抵 抗 値 (Ω)	1000回後	0.25	0.23
			2000回後	0.33	0.32
			5000回後	0.47	0.44
			10000回後	0.55	0.50
			0.28	0.26	0.30

配 合 組 成			実施例 4	実施例 5	実施例 6	
	(a) 成 分	合成処方	合成例 4	合成例 5	合成例 6	
		主鎖の種類	ポリジメチ ルシロキサ ンジオール	ポリカーボ ネートジオ ール	ポリテトラ メチレング リコール	
		配合量 (部)	100	100	100	
	(b) 成 分	種 類	イソホロン ジアミン	イソホロン ジアミン	イソホロン ジアミン	
		配合量 (部)	3	4	3	
	(c) 成分 配合量 (部)		108	104	103	
	反応性希釈剤配合量 (部)		—	—	—	
	無機充填材	種 類	アエロジル	—	—	
		配合量 (部)	5	—	—	
性 導 電 性 能	剝離強度 (kgf/cm)		1.4	1.6	1.4	
	導 電 性 能	安定歪量 (%)	15	15	15	
		抵 抗 値 (Ω)	1000回後	0.25	0.24	0.25
			2000回後	0.27	0.26	0.31
			5000回後	0.41	0.28	0.48
			10000回後	0.45	0.31	0.55

【0049】

【表3】

配 合 組 成			実施例 7	実施例 8		比較例 1	
	(a) 成 分	合成処方	合成例 7	合成例 6	合成例 7	室温硬化 型シリコ ーンゴム 100 (部)	
		主鎖の種類	ポリプロ ピレング リコール	ポリテト ラメチレ ングリコ ール	ポリプロ ピレング リコール		
		配合量 (部)	100	50	50		
	(b) 成 分	種 類	イソホロ ンジアミ ン	イソホロンジアミン			
		配合量 (部)	4	4			
	(c) 成分配合量 (部)		104	119			
	反応性希釈剤 配合量 (部)		—	10			
	無 機 充填材	種 類	—	アエロジル			
		配合量 (部)	—	5			
	性 導 電 性 能	剝離強度 (kgf/cm)		1.5	1.5		0.1
導 電 性 能		安定歪量 (%)		15	10		20
		抵 抗 値 (Ω)	1000回後	0.25	0.20		0.31
			2000回後	0.31	0.23		0.36
			5000回後	0.46	0.40		0.55
			10000回後	0.53	0.48		0.61

【0050】

【発明の効果】本発明導電性エラストマー用組成物は、
回路基板などの各種基板との接着性が良好でリード電極
との間に高い接触信頼性が得られ、変形に対して電氣的

応答性が良好であり、また繰り返し変形に対しても電氣的
性質が変化しにくいなど、大きな耐久性と優れた導電
特性を有するものである。